

ELECTROLESS GOLD PLATING LIQUID

Patent Number: JP5078854
Publication date: 1993-03-30
Inventor(s): KASHIMURA TAKASHI; others: 05
Applicant(s): HITACHI LTD
Requested Patent:  JP5078854
Application Number: JP19910245488 19910925
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/44
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To prevent nondeposition of gold plating to one hundred and several tens from several tens mum order and to enhance connection reliability of bonding properties of a wire by adding amines, carboxylic acids or aminocarboxylic acids to an aqueous solution containing a gold (I) thiosulfate complex salt, an urea-based reducing agent, and a pH adjustor as electroless gold plating liquid.

CONSTITUTION:At least one kind selected from among amines, carboxylic acids, aminocarboxylic acids or sodium salt, potassium salt and ammonium salt is added to electroless gold plating liquid containing a gold (I) thiosulfate complex salt, an urea-based reducing agent and a pH adjustor. These additives are desirably added by molar ratio at about 0.15-50 times for the concn. of the reducing agent. These additives inhibit the polymerization reaction of the reactive intermediate of the reducing agent. Nondeposition of gold plating is prevented wherein this polymer is kept as a nucleus. Thereby, a gold film excellent in wire bonding properties and solder wettability is obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78854

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 2 3 C 18/44

8414-4K

// H 0 5 K 3/18

F 6736-4E

審査請求 未請求 請求項の数7(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-245488

(22)出願日 平成3年(1991)9月25日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 樫村 隆司

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

(72)発明者 井上 隆史

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

(72)発明者 安藤 節夫

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

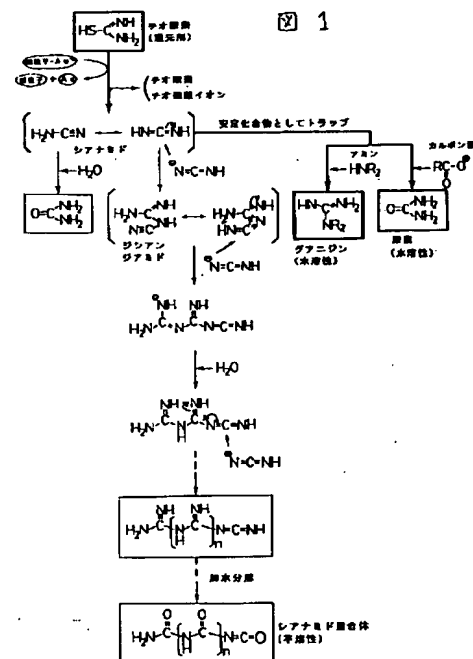
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無電解金めっき液

(57)【要約】

【目的】無電解金めっき液としてチオ硫酸金(I)錯塩、尿素系還元剤、pH調整剤を含む水溶液に、アミン類、カルボン酸類、アミノカルボン酸類を添加することにより、数十から百数十 μ mオーダーの金めっき未析出を防止し、ワイヤボンディング性等の接続信頼性の向上を図る。

【構成】チオ硫酸金(I)錯塩、尿素系還元剤、pH調整剤を含む無電解金めっき液に、アミン類、カルボン酸類、アミノカルボン酸類またはそれらのNa塩、K塩、NH₄塩の少なくとも一種を添加する。これらの添加剤は、還元剤濃度に対しモル比で0.15~50倍程度添加するのが望ましい。この添加剤は、還元剤反応中間体の重合反応を抑止し、この重合体を核とした金めっき未析出を防止する。これによりワイヤボンディング性やはんだ濡れ性に優れた金被膜を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともAuイオン、Auイオンの錯化剤および還元剤を含む無電解金めっき液において、前記還元剤が前記Auイオンを還元することにより水に不溶な反応生成物を生成するとき、前記反応生成物の反応中間体と反応し、水に可溶な物質に転化する機能をもつ重合抑制剤を添加含有させることを特徴とする無電解金めっき液。

【請求項2】請求項1において、前記重合抑制剤が、アミン類、カルボン酸類、多価カルボン酸類、アミノカルボン酸類、またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩の少なくとも一種類からなる無電解金めっき液。

【請求項3】請求項1において、前記錯化剤が、イオウと酸素を含む水溶性無機塩からなる無電解金めっき液。

【請求項4】請求項3において、前記イオウと酸素を含む水溶性無機塩が、チオ硫酸塩からなる無電解金めっき液。

【請求項5】請求項1において、前記還元剤が、誘導体を含むチオ尿素系有機化合物からなる無電解金めっき

塩化金(III)酸ナトリウム	10.0 g/L (0.025 mol/L)
チオ硫酸ナトリウム	60.0 g/L (0.24 mol/L)
亜硫酸ナトリウム	25.0 g/L (0.20 mol/L)
塩化アンモニウム	10.0 g/L (0.19 mol/L)
チオ尿素	8.0 g/L (0.11 mol/L)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術による無電解金めっき液中では、チオ尿素が還元剤としてめっき反応を駆動している。チオ尿素が還元剤として作用すると反応中間体としてシアナミドが生成し、この重合体が不溶性の粒子あるいはゲル状の薄い膜となってめっき物表面に付着し、その周辺部にめっきがつかなくなるいわゆる未析出という問題が生じる。前記未析出は数μmから百数十μmの大きさであり通常のめっきでは問題がないが、100μmオーダの微小で複雑な配線パターンをめっきする場合には、はんだ濡れ性やろう付け性の低下あるいはワイヤボンディングの強度不良等、部品との接続信頼性を低下させる。

【0005】本発明の目的は、微小な配線パターンを有する配線板上に未析出を生じさせることなく金めっきをすることのできる無電解金めっき液を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、少なくともAuイオン、錯化剤および還元剤を含み、しかも前記還元剤が前記Auイオンを還元することにより水に不溶な反応生成物を生成するとき、前記反応生成物の反応中間体と反応し、水に可溶な物質に転化する機能をもつ重合抑制剤を添加含有して成る無電解金めっき液により達成される。

*液。

【請求項6】請求項5において、前記チオ尿素系有機化合物が、チオ尿素、N-メチルチオ尿素、1-アセチルチオ尿素、1,3-ジメチルチオ尿素およびエチレンチオ尿素の群から選ばれる少なくとも一種類からなる無電解金めっき液。

【請求項7】請求項1,2,3,4,5または6において、1価のAuイオンを主成分としてなる無電解金めっき液。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無電解金めっき液に係り、特に、微小な配線パターンをもつ配線板上に厚付け可能なしかも部品との接続信頼性の高い金被膜を形成する無電解金めっき液に関する。

【0002】

【従来技術】従来の無電解金めっき液は、例えば、特開昭62-86171に開示されている次のような組成の液が知られている。

【0003】

0 g/L (0.025 mol/L)
0 g/L (0.24 mol/L)
0 g/L (0.20 mol/L)
0 g/L (0.19 mol/L)
0 g/L (0.11 mol/L)

【0007】無電解金めっき液の液温は、75~90℃が適している。温度が75℃より低いと実用的な析出速度が得られず、90℃より高いと液分解を起こす。また、無電解金めっき液のpHは、8.0~10.0が適している。pHが8.0より低いと実用的な析出速度が得られず、10より高いと液寿命が短くなる。

【0008】重合抑制剤は、アミン類、カルボン酸類、多価カルボン酸類、アミノカルボン酸類またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が使用される。このうち、アミン類は、エチレンジアミン、ヒドロキシアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが、カルボン酸類としては、酢酸、イミノ2酢酸、ジクロロ酢酸が、多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸が適している。また、アミノカルボン酸類としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、グリシン、グルタミン酸が適している。これら重合抑制剤の濃度は、還元剤濃度に対してモル比で0.15倍~50倍の範囲が適している。特に好ましくは0.5倍~20倍が良い。重合抑制剤濃度が0.15倍未満であると重合抑制作用が十分に行われず、また、50倍より大きいとめっき反応速度を低下させる原因になる。

【0009】Auイオンは、塩化金酸、亜硫酸金またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩より供給される。

【0010】錯化剤は、チオ硫酸、亜硫酸またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩より供給される。

【0011】また還元剤は、誘導体を含むチオ尿素系有機化合物が望ましく、さらにこのチオ尿素系として望ましくは、チオ尿素、N-メチルチオ尿素、1-アセチルチオ尿素、1, 3-ジメチルチオ尿素およびエチレンチオ尿素的群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

【0012】

【作用】従来技術による無電解金めっき液中でチオ尿素が還元剤として作用した場合、チオ尿素自体は酸化されていくつかの段階を経たのち、反応中間体としてシアナミドを生じる。シアナミドは上記めっき液のようなアルカリ条件ではシアナミドアニオンを発生し、これがシアナミドの中心炭素に付加してジシアンジアミドが生成する。ジシアンジアミドは共鳴構造式としてカルボジイミド構造が存在し、その構造に基づく反応性（シアナミドと同様の反応性）が残っている。そこでジシアンジアミドにさらにシアナミドアニオンが付加し、次いで同じ反
20 応が繰り返されることにより最終的にシアナミド重合体*

10

＊に至る。重合度が十分に大きくなれば、これが水に不溶性の粒子あるいはゲル状の薄い膜として析出し、Auめっきすべき配線パターン上に付着する。それにより粒子および被膜が核となって、核および核の周辺にめっきがつかなくなる。前述のアミン類、カルボン酸類、アミノカルボン酸類等の重合抑制剤は、シアナミドの共鳴構造物としてのカルボジイミドと容易に付加体を形成し、グアニジンあるいは尿素といった安定化合物になる。これらは水に可溶であるため粒子として析出せず、従って核とはならない。シアナミドを前記安定化合物にトラップすることにより、シアナミドの重合反応が防止されるので、前記重合体を核としためっき未析出現象が生じなくなる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0014】＜実施例1～6＞本発明による表1に示す組成の無電解金めっき液を用いて、金蒸着基板に金めっきを行った。重合抑制剤としてはジクロロ酢酸を用いた。めっき液のpHは9である。

【0015】

【表1】

表1

例 成分・特性	実 施 例					比較例
	1	2	3	4	5	1
塩化金酸ナトリウム(mol/l)	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
チオ硫酸ナトリウム(mol/l)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
亜硫酸ナトリウム(mol/l)	0.397	0.397	0.397	0.397	0.397	0.397
チオ尿素(mol/l)	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
四水ウレタナトリウム(mol/l)	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039
ジクロロ酢酸(mol/l)	0.005	0.050	0.500	0.050	0.050	0
液温(℃)	80	80	80	70	90	80
析出速度(μm/h)	1.09	0.87	0.15	0.10	1.10	0.95
未析出数	6	2	4	2	2	94

【0016】表1に示すように、ジクロロ酢酸を添加した液では、めっき未析出の個数は無添加の場合に比べ大幅に改善された。めっき膜は光沢を帯び、接続信頼性に関しても良好な結果が得られた。

【0017】＜実施例7～12＞本発明による表2に示

す組成の無電解金めっき液を用いて、金蒸着基板に金めっきを行った。重合抑制剤にはエチレンジアミンテトラ酢酸を用いた。液温は80℃である。

【0018】

【表2】

表 2

例 成分・特性	実 施 例				
	7	8	9	10	11
塩化金酸ナトリウム(mol/L)	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
チオ硫酸ナトリウム(mol/L)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
亜硫酸ナトリウム(mol/L)	0.397	0.397	0.397	0.397	0.397
チオ尿素(mol/L)	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
エチレンジアミンテトラ酢酸- 2ナトリウム(mol/L)	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107
pH	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
析出速度(μm/h)	0.16	0.40	0.66	0.97	0.82
未析出数	2	6	4	8	4

【0019】表2に示すように、エチレンジアミンテトラ酢酸を添加した液では、めっき未析出の個数は無添加の場合に比べ大幅に改善された。めっき膜はやや光沢を帯び、接続信頼性に関しても良好な結果が得られた。

【0020】＜実施例12～24＞塩化金酸ナトリウム0.013mol/L、チオ硫酸ナトリウム0.100mol/L、亜硫酸ナトリウム0.397mol/L、

20 チオ尿素0.033mol/L、四ホウ酸ナトリウム0.039mol/Lに、表3に示す重合抑制剤を添加してなる無電解金めっき液を用いて、金蒸着基板に金めっきを行った。

【0021】

【表3】

表 3

例	添加剤		濃度 (mol/l)	温度 (℃)	pH (-)	速度 ($\mu\text{m/h}$)	未析出数
12	ア ミ ン	エチレンジアミン	0.05	80	9.0	0.79	6
13		ヒドロキシアミン	0.05	80	9.0	1.27	6
14		エタノールアミン	0.05	80	9.0	0.78	2
15		ジエタノールアミン	0.05	80	9.0	0.81	6
16		トリエタノール アミン	0.05	80	9.0	0.95	4
17	カ ル ボ ン 酸	酢酸	0.67	80	9.0	1.21	12
18		イミノ2酢酸	0.30	80	9.0	0.64	8
19		p-クロロフェノキ シ酢酸	0.05	80	9.0	0.85	2
20		マロン酸	0.05	80	9.0	0.97	2
21		コハク酸	0.05	80	9.0	1.10	0
22		グルタル酸	0.05	80	9.0	1.28	12
23		グルタミン酸	0.05	80	9.0	0.69	10
24	ミ 量	グリシン	0.05	80	9.0	0.60	6

【0022】表3に示すように、いずれの重合抑制剤を添加した場合にも、無添加の場合に比べて未析出発生数が大幅に改善された。

【0023】

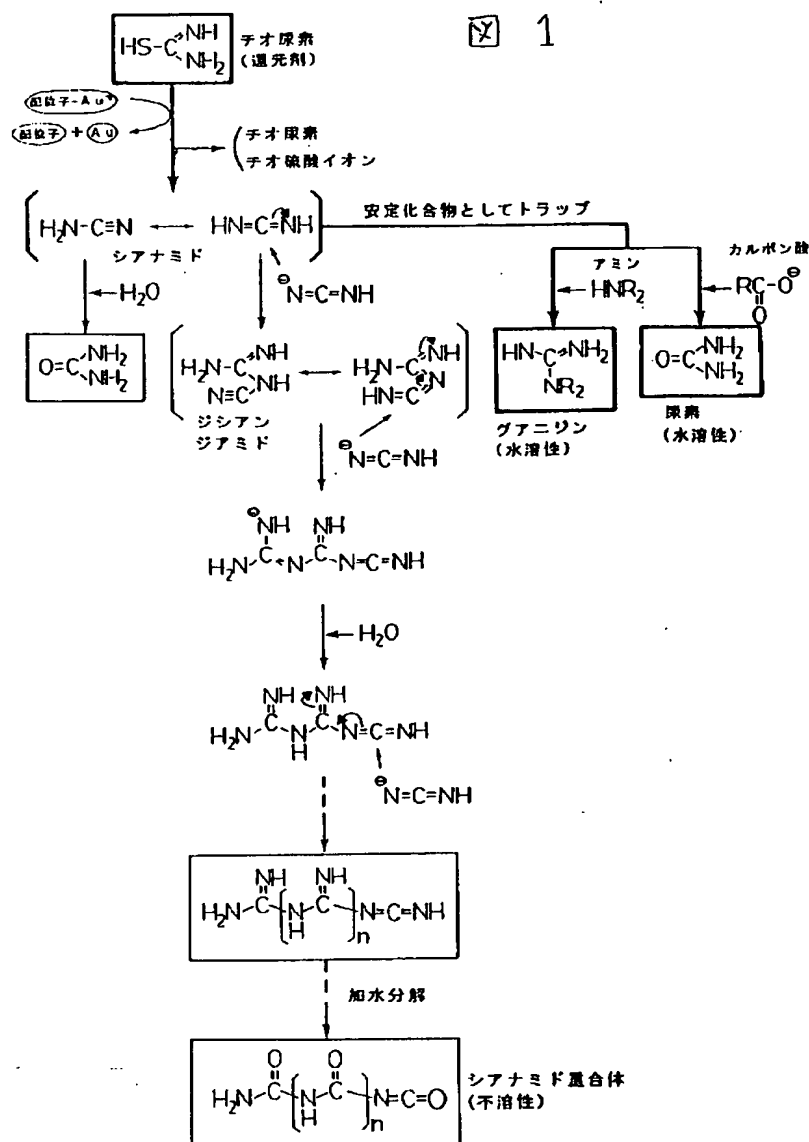
【発明の効果】本発明によれば、重合抑制剤を無電解金めっき液に添加することにより、還元剤の副生成物である反応中間体の重合反応が防止され、重合体を核としためっき未析出を百個から数個へと著しく低減できた。こ

れにより、はんだ濡れ性やろう付け性、あるいはワイヤボンディング性に優れた、部品との接続信頼性の高い金めっき皮膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の無電解金めっき液中でのシアナミド重合物の発生メカニズムと前記重合物の抑制方法の説明図。

【圖 1】



フロントページの続き

(72)発明者 村山 伸康
横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

(72)発明者 赤尾 佐和子
横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

(72)発明者 岡 齊
横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内